



Title	イソプレンと金属マグネシウムとの反応
Author(s)	中野, 凱生
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30705
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【4】

氏 名・(本籍)	中 野 凱 生
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 6 2 1 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 6 月 10 日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	イソプレンと金属マグネシウムとの反応
論文審査委員	(主査) 教 授 谷 久也 (副査) 教 授 野 桜 俊一 教 授 萩 原 信 衛 教 授 村 田 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

イソプレンはテルペン化合物及び天然ゴムの骨格構造を形成しており、これらを化学的に合成することは極めて有用である。一方、重合の初期段階を明らかにすることは重合反応（規則的な結合様式、低重合と高重合との関連）を理解する上で極めて重要である。本論文ではイソプレンと金属マグネシウムから直接に〔(イソプレン)_n-マグネシウム〕化合物を得る反応を研究した。イソプレンの低重合反応に於いて、金属マグネシウムを用いる有用性は次の点にあると考えられる。(1)共役ジェンと金属マグネシウムとが温和な条件下で反応し、炭素-マグネシウム結合を有する化合物が生成し、加水分解によりC₅~C₄₀程度のオリゴマーを得ることができ、有機合成反応への応用及びリビング生長反応のモデルとして興味がある。また(2)生成する〔イソプレンオリゴマー-マグネシウム〕化合物は、一般のGrignard 試薬と同様に種々の試薬と反応して、官能基の導入が可能である。以上の様な観点からその基礎研究を行い、種々の反応条件を検討した。その結果、反応開始には触媒量の臭素あるいはヨウ素の如きハロゲン化合物が必要であり、溶媒として、テトラヒドロフランなど環状エーテルが適する。反応生成物を加水分解して、イソプレンの鎖状還元単量体、2量体、3量体などが得られ、2量体では3-4及び4-4結合、3量体以上では3-4結合が主生成物である。加水分解以前のイソプレンオリゴマーとマグネシウムとの結合について、重水分解して、各オリゴマーに重水素が2ヶ入り、2つの炭素-マグネシウム結合を有すること、及びその位置から、加水分解時の重水素交換反応は起らないことを確めた。水以外の活性水素を有するアルコール、アミンによる加水分解の場合、その配位効果によって、各オリゴマーの2重結合位置が変わり、ルイス塩基性の加水分解剤では、内部オレフィンが、ルイス酸性のそれでは、末端オレフィンが生成する傾向がある。これらの事実から、上記の反応生成物は動的なシグマアリル型の炭素-マグネシウム結合を有していると考えられる。また、マグネシウムに対するイソプレンのモル量依存性から、〔イソプレンモノマー-マグネシウム〕化合物へ

逐次、モノマーが炭素-マグネシウム結合へ挿入して重合が進むと考えられ、その反応のスキームを考察した。次に、遷移金属触媒を検討した結果、パラジウム化合物では1-1結合、ニッケル化合物（ホスフィン錯体）では1-4結合の多い2量体が生成する。ニッケル触媒の存在下では、水素移動反応が起り、水素引抜きにより、マグネシウムに対して単結合したイソブレン単位が著しく多く存在することが重分解の結果わかり、その重水素の存在位置から、シグマ結合よりシグマアリル結合の方が水素を引抜きやすいと考えられた。水素源は溶媒テトラヒドロフランでなく、イソブレン化合物に基づくことがわかった。ニッケル触媒存在下では反応系からフリーに新規な化合物として、2, 5, 6-トリメチル-1, トランス-3, 6-ヘプタトリエン (I)、2, 5, 5-トリメチル-1, トランス-3, 6-ヘプタトリエン (II)、及び脱水素された、2-(3-メチルシクロブテン-2)-3-メチル-ブタジエン-1, 3 (III)、2, 5-ジメチルビシクロ[4. 2. 0]オクター-2,4-ジエン (IV) などが生成することを見出した。(I)、(II)はコバルト系Ziegler 触媒によるブタジエンからの3-メチル-1, 3, 6-ヘプタトリエンの生成と対応して興味があり、(IV)は2, 5-ジメチル-1, 3, 5-シクロオクタトリエンとの原子価互変異性の例として、イソブレンから触媒的に生成することは興味深い事実である。ニッケルの作用として、マグネシウムで還元された低原子価の複合錯体（例えば $Ni-X-Mg$ ）でニッケルのヒドリドを通して触媒作用する反応のスキームを考察した。

論文の審査結果の要旨

Grignard 反応は古くから詳細に研究されてきたにも拘らず、金属マグネシウムと共役ジエンの反応に関してはごく最近まで研究されていなかった。中野凱生君は共役ジエンとしてイソブレンを使用し、金属マグネシウムとの低重合反応を反応条件と生成物の構造との関連から詳細に検討した。

ハロゲン化アルキルを触媒とする反応では、反応混合物を H_2O で分解してえられる炭化水素は、二量体では主として3-4および4-4結合体であるが三量体以上では大部分が3-4結合体である。反応混合物を D_2O により分解してえられるD原子2個をふくむ炭化水素中のD原子の結合位置と種々の加水分解剤によりえられる炭化水素中の二重結合の位置から、マグネシウム化合物が動的 σ -アリル化合物であると結論した。またこれらの実験結果からオリゴマー化が $Mg-C$ 結合へのイソブレンの挿入反応によって進行するものと結論した。

ハロゲン化アルキルの代りに遷移金属化合物を触媒として使用すると二量体の構造に変化がみとめられた。例えば、Pdでは1-1結合体、Niでは1-4結合体が増加する。Ni触媒では遊離の炭化水素が生じるとともに D_2O 分解でD原子1個をふくむ炭化水素がえられた。これらの水素化された炭化水素の水素源が、溶媒のテトラヒドロフランではなく、イソブレンのオリゴマーであることを実験的に証明して、これら炭化水素の生成経路をそれらの構造から合理的に説明することができた。

以上の如く中野君の研究はイソブレンと金属マグネシウムの反応に関して種々の新知見を与えたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。